Über Alkylperoxyde

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
zu Erlangen.

Vorgelegt von

Fritz Hitz

cand. chem. aus Fürth i. B.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1930

Druck: Buchdruckerei J. Bollmann, Nürnberg-Zirndorf

Über Alkylperoxyde

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
zu Erlangen.

Vorgelegt von

Fritz Hitz

cand. chem. aus Fürth i. B.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1930

Druck: Buchdruckerei J. Bollmann, Nürnberg-Zirndorf

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dekan: Herr Professor Dr. P u m m e r e r.
Referent: Herr Professor Dr. P u m m e r e r.

Ueber Alkylperoxyde.

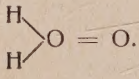
Einleitung.

Die Ansichten über die Natur der Peroxydgruppe im Hydroperoxyd (H_2O_2) und ihre zweckmäßige Formulierung sind noch heute sehr geteilt. Gegen den üblichen Brauch, das Hydroperoxyd als Vereinigung zweier Hydroxylgruppen (H O — OH) aufzufassen, machte schon Brühl [1]) Bedenken geltend.

Er erhielt bei der Bestimmung der Molekularrefraktion und Dispersion Werte, die wesentlich höher liegen, als sich für 2 Hydroxylgruppen errechnen würden. Die für Peroxyd-Sauerstoff gefundenen Werte lagen zwischen den für molekularen und Hydroxyl-Sauerstoff ermittelten.

Gestützt wurde die Ansicht Brühls noch durch verschiedene Reaktionen [2]), besonders die Einwirkung von Oxydationsmitteln; ferner deutet auch die blaue Farbe des Hydroperoxydes wie des flüssigen Sauerstoffs und Ozons darauf hin, daß im Hydroperoxyd der Sauerstoff in einer Form vorliegt, die der des molekularen Sauerstoffs noch ähnlich ist.

Um dies bildlich auszudrücken, wurden die Formulierungen I und II vorgeschlagen.

I. $H \cdot O : O \cdot H$ · II. 

Zur Klärung der Frage wurde bereits von Baeyer und Villiger [3]) und später von Willstätter und Hauenstein [4]) das Diäthyl- Peroxyd $C_2H_5 \cdot O\,O \cdot C_2H_5$ herangezogen. Willstätter lehnt die Formulierung II ab, da er bei der katalytischen Hydrierung des Diäthyl-Peroxydes quantitativ Aethylalkohol und keinen Aether erhielt.

Auch wir gingen von dem Gedanken aus, daß die einfachen Alkyl-Peroxyde die geeignetsten Objekte darstellen um über die Peroxyd-Bindung und damit auch über die Verknüpfung der O-Atome des Hydroperoxydes bestimmte Aussagen machen zu können. Dabei ist zunächst zu entscheiden, ob Alkylperoxyde wirklich Derivate des Hydroperoxydes sind, oder ob die Valenzbetätigung der O_2-Gruppe vielleicht eine Veränderung erfahren hat.

Die Kenntnis der einfachen Alkylperoxyde war bisher noch lückenhaft. Bis jetzt waren lediglich bekannt: Mono-äthyl-hydroperoxyd $C_2H_5 \cdot O\,O \cdot H$; und Di-äthyl-peroxyd $C_2H_5 \cdot O\,O \cdot C_2H_5$, beide von Baeyer und Villiger [3]) dargestellt, sowie Di-methyl-peroxyd $CH_3 \cdot O\,O \cdot CH_3$ dargestellt von A. Rieche [5]).

In verschiedener Hinsicht dürfte die Kenntnis der Alkyl-Peroxyde von Bedeutung sein, besonders im Hinblick aus den Mechanismus ver-

---

[1]) B. 28, S. 28, 47 und B. 30, S. 163.

[2]) M. Traube. B. 28 S. 1882—1893. Franz Fischer u. Wolf B. 44 S. 2956—2968.

[3]) B. 33 S. 3387 (1900) B. 34 S. 738 (1901).

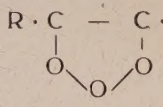
[4]) B. 42 S. 1939 (1909).

[5]) B. 61 S. 951 (1928).

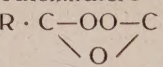
schiedener Oxydationsvorgänge und Dehydrierungen hauptsächlich biologischer Art, bei denen wir mit Peroxyden als Zwischenstufen zu rechnen haben. Verläuft doch die wichtigste aller Reaktionen, die Assimilation der Kohlensäure, mit größter Wahrscheinlichkeit über ein oder mehrere Peroxyde, von denen eines leicht Sauerstoff und Formaldehyd bildet.

Andererseits dürfte durch die Kenntnis der Alkyl-Peroxyde, besonders ihrer Oxy-Verbindungen, die Erforschung der Körper unsicherer oder unbekannter Konstitutionen, wie sie bei der Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen und weiter bei der Spaltung von „Ozoniden" entstehen, sehr gefördert werden.

Bekanntlich ist die Konstitution der Ozonide noch nicht sicher gestellt. Zwei Formulierungen sind heute noch gebräuchlich. Die alte von Harries:

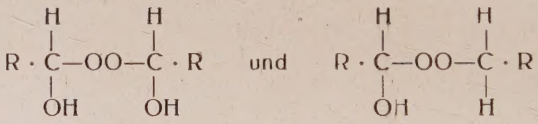


und die neuere und wahrscheinlichere von Staudinger [6]:



Staudinger nennt diese Körperklasse Iso-ozonide und führt zum Beweis seiner Formel in erster Linie das Verhalten der Ozonide bei der Reduktion und Spaltung an.

Es sei hier schon erwähnt, daß im Laufe der Arbeit eine Reihe von Oxy-dialkyl-peroxyden gewonnen wurde vom Typus:



Diese besitzen hinsichtlich ihrer Eigenschaften, besonders Ultra-violett-Absorption und Molekular-refraktion große Aehnlichkeit mit den entsprechenden Ozoniden, wie das nach Staudingers Acetal-Formel der Ozonide auch zu erwarten ist.

Theoretischer Teil.

Zuerst wurden die von A. v. Baeyer und Villiger schon gewonnenen Alkylperoxyde, das Diäthylperoxyd ($C_2H_5 \cdot OO \cdot C_2H_5$) und das Monoäthylperoxyd ($C_2H_5 \cdot OO \cdot H$) nochmals dargestellt und versucht, die Ausbeute und Reinheit zu verbessern.

Dies war besonders bei dem Mono-äthyl-hydroperoxyd nötig, da nach dem von Baeyer und Villiger angegebenen Verfahren die Ausbeute zu gering und das erhaltene Produkt nicht besonders rein wird. Den reinen Körper durch Aussalzen aus der konzentrierten wässerigen Lösung mit Ammonsulfat zu gewinnen, ist nicht vorteilhaft. Dagegen gelang es durch Ausäthern der wässerigen Lösung, die Ausbeute ganz bedeutend zu verbessern; auch erhielten wir dabei ein reineres Produkt.

Für unser bisher reinstes Aethylhydroperoxyd ergaben sich folgende Daten:

Dichte bei 15° = 0,951 g
Siedepunkt: zwischen 41 und 42° bei 55 mm.

[6]) B. 58 S. 1088.

Die refrakometrischen Messungen ergaben:

$$n\,H_\alpha = 1 \cdot 3811 \cdot n_D = 1 \cdot 3831 \cdot \text{bei } 15^0$$

Für Diäthylperoxyd wurde gefunden:
Siedepunkt bei 64° : 740 mm.
Dichte bei 17° = 0,8266.

$$n\,H_\alpha = 1 \cdot 36971 \quad n_D = 1 \cdot 37156$$

Die sich hieraus ergebenden Werte für Molekularrefraktion und Dispersion finden sich in der Tabelle.

I. Methyl-äthylperoxyd.

$$C\,H_3 - O\,O - C_2\,H_5$$

Nachdem nun das Aethylhydroperoxyd in größeren Mengen leicht zugänglich war, versuchte ich zunächst, das Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe zu ersetzen und auf diese Weise zu einem gemischten Di-Alkylperoxyd zu gelangen.

Schon der erste Versuch einer Methylierung mit Diazomethan bewies die Durchführbarkeit dieses Gedankens. Allerdings war die Ausbeute dabei sehr gering. Gute Ausbeuten erhielt ich bei der Methylierung von Aethylhydroperoxyd mit Dimethylsulfat. Gearbeitet wurde unter den selben Bedingungen, wie sie für das Dimethylperoxyd angegeben sind. Wie dort, entsteht auch hier als Nebenprodukt Dimethyläther und in Spuren Dimethylperoxyd, die durch Fraktionieren leicht entfernt werden können.

Methyl-äthyl-peroxyd, $C\,H_3 \cdot O\,O \cdot C_2\,H_5$, ist dasjenige Alkylperoxyd, das bis jetzt am leichtesten rein zu erhalten ist. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 40° (740 mm) siedet und bei 17° das spezifische Gewicht 0,8337 hat, bezogen auf Wasser von 4°.

Es ist außerordentlich leicht flüchtig und riecht ähnlich wie Aether. Der Körper ist sehr gut löslich in den meisten Lösungsmitteln und ist z. B. mit Alkohol, Aether und Hexan mischbar. In kaltem Wasser ist er mäßig löslich. Die Analysen mußten äußerst vorsichtig im Stickstoffstrom gemacht werden, wobei die Substanz langsam aus dem beim Dimethylperoxyd beschriebenen U-Rohr in das Verbrennungsrohr gedunstet wurde. Die Dampfdichte (nach V. Meyer) wurde zu 77 gefunden (ber. 76), es liegt also im Dampfzustand die normale Molekülgröße vor. Im Gegensatz zum Hydroperoxyd zeigt die Verbindung nur schwache Oxydationswirkungen. So macht es aus angesäuerter Jodkaliumlösung nur langsam Jod frei. Deshalb wurde die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mit Titantrichloridlösung ausgeführt, wobei die theoretische Menge gefunden wurde.

Explosivität.

Bei dem Arbeiten mit Methyl-äthylperoxyd ist große Vorsicht geboten. Wenn der Körper auch die große Explosivität des Dimethylperoxydes bei weitem nicht erreicht, so ist er doch gegen Wärme und Stoß sehr empfindlich. In einem Reagensglas auf den Boden geworfen, verpufft es und verbrennt mit gelber Flamme. Dabei entsteht viel Formaldehyd. Auch der Dampf ist stoßempfindlich. Heftiger explodieren die Dämpfe beim Ueberhitzen im Reagensglas, ohne jedoch das Glas zu zertrümmern. Auf einem Uhrglas verpufft Methyl-äthylperoxyd bei Annäherung eines heißen Drahtes. Eine heftige Explosion ereignete sich, als versucht wurde, den Körper im Stickstoffstrom in einem Glaskügelchen zu verbrennen, was bei der Diäthylverbindung gefahrlos möglich ist. Trotzdem der vor der Mündung des Kügelchens gelegene Teil des Verbrennungsrohres gut

gekühlt war, erfolgte die Explosion, als die ersten Anteile des Dampfes in den erhitzten Teil des Rohres gelangten. Methyl-Aethylperoxyd steht in allen seinen Eigenschaften zwischen Dimethylperoxyd und Diäthylperoxyd.

II. Mono-methylhydroperoxyd.

$CH_3 \cdot OO \cdot H$.

Schon Baeyer und Villiger erwähnen in ihrer Veröffentlichung über Mono-äthylhydroperoxyd[6]) einen Versuch zur Darstellung vom Monomethylhydroperoxyd. Sie erhielten anscheinend eine wässerige Lösung dieses Peroxydes; denn beim Eindunsten mit Barium-Hydroxyd und Fällen mit Alkohol entstand ein salzartiger Rückstand, der beim Berühren mit dem Spatel heftig explodierte. Mit Rücksicht auf diese gefährlichen Eigenschaften unterließen sie weitere Versuche. Es sei erwähnt, daß auch wir manche heftige und unerwartete Explosion erlebten, z. B. kam es bei der Darstellung, bei der in stark verdünnter Lösung und guter Kühlung gearbeitet wurde, zu einer Explosion, welche die ganze Apparatur zerstörte Es ist deshalb bei dem Arbeiten mit diesem Körper nötig, größte Vorsicht walten zu lassen, wenn möglich, außer Schutzbrille Gesichtsmaske und Lederhandschuhe zu tragen.

Methylhydroperoxyd wurde erhalten durch Einwirkenlassen einer entsprechenden Menge Kalilauge auf 10%iges Hydroperoxyd und Dimethylsulfat und nachfolgende Destillation der angesäuerten Lösung. Man erhält dabei eine stark verdünnte Lösung von Monomethylhydroperoxyd. Diese ist durch fraktionierte Destillation zwar weiter zu reinigen, jedoch läßt sich weder durch häufige Destillation, noch durch Ausfrieren oder Aussalzen eine einigermaßen ausreichende Konzentration erzielen. Erfolg hatte ich erst, als ich die wässerige Lösung ausätherte, die Aetherlösung eindampfte und den Rückstand wiederholt im Vakuum fraktionierte. Wegen der großen Löslichkeit des Peroxydes in Wasser muß sehr oft ausgeäthert werden. Viel zweckmäßiger ist es, einen Flüssigkeits-Extraktionsapparat zu benützen. Besondere Schwierigkeiten macht es, die letzten Anteile Wasser zu entfernen, die außerordentlich zäh festgehalten werden und nur durch längeres Behandeln mit wasserfreiem Kupfersulfat und Destillation über gegl. Natriumsulfat entfernt werden können.

Auf diese Weise wird ein Produkt erhalten, das rein und wasserfrei ist und zur Analyse und den Messungen verwendet werden kann.

Eigenschaften: Mono-methylhydroperoxyd ist eine farblose Flüssigkeit, die im Vakuum unter geringer Zersetzung siedet und zwar zwischen 38—40° bei 65 mm. Seine Dichte gleicht der des Wassers $d_4^{15} = 0{,}9967$. Es riecht außerordentlich stechend und greift die Atmungsorgane an. Auf die Haut gebracht, rufen Spuren davon Entzündungen hervor, größere Mengen verursachen tiefe Brandwunden, die schwer heilen. Organische Stoffe werden zerstört, auch von den Dämpfen, ebenso wird Quecksilber durch die Dämpfe angegriffen.

Monomethylhydroperoxyd ist mischbar mit Wasser, Aether und Alkohol. Leicht löslich ist es in Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform.

Die Verbindung gibt die typischen Peroxyd-Reaktionen. Aus angesäuerter Jodkalium-Lösung wird Jod frei gemacht; Titantrichlorid wird in saurer Lösung zu Titantetrachlorid oxydiert. Wässerige Hydrochinon-Lösung wird braun gefärbt und bald erfolgt Abscheidung von Chinhydron. In ätherischer Lösung wird Hydrochinon nicht verändert. Schweflige Säure wird nur wenig in Schwefelsäure übergeführt, dagegen tritt eine

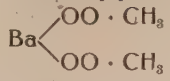
[6]) B. 34, 738 (1901).

andere merkwürdige Reaktion ein: Beim Zusammenwirken von Methylhydroperoxyd mit schwefliger Säure tritt Gasentwicklung auf. Das entstehende Gas enthält Ozon.

Mit Platinmohr tritt sofort Gasentwicklung ein. Beim Zugeben von Phosphorpentoxyd zu Methylhydroperoxyd ereignete sich sofort eine heftige Explosion.

In einer konzentrierten wässerigen Lösung von Methylhydroperoxyd lösen sich kristallisiertes Bariumhydroxyd oder auch Calciumhydroxyd schon in der Kälte. Doch tritt gleichzeitig auch Gasentwicklung ein. Es war deshalb euch nicht möglich, durch Eindunsten der wässrigen Lösung die betreffenden Salze in größerer Ausbeute zu erhalten. Das Methylhydroperoxyd wird dabei überraschender Weise unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

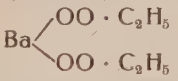
Baryum-methylperoxyd.



Wie schon erwähnt, scheiterte der Versuch, das Salz durch Eindunsten seiner wässerigen Lösung darzustellen, an dem Zerfall des Methylhydroperoxydes mit Alkali. Ich gelangte jedoch in folgender Weise zu dem reinen Salz:

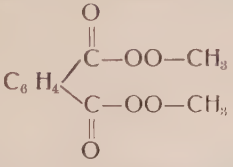
Kristallisiertes Baryumhydroxyd wird in einer etwa 50%igen wässerigen Lösung von Methylhydroperoxyd gelöst und in kohlesäurefreier Atmosphäre vom ungelösten Bariumhydroxyd abfiltriert. Das Filtrat wird unter Eiskühlung mit Alkohol versetzt, bis das Baryum-methylperoxyd voluminös in schönen glänzenden Blättchen ausfällt. Danach wird schnell abfiltriert, wobei man mit Alkohol wäscht. Es ist nötig bei der ganzen Darstellung sehr rasch zu arbeiten, da das Salz schnell Kohlensäure anzieht.

Eigenschaften: Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, durch Kohlensäure wird es zersetzt. Ganz erstaunlich groß ist seine Explosivität, die diejenige des Baryum-äthyl-peroxydes



weit übertrifft und der des Knallquecksilbers gleicht. Schon bei ganz leichtem Reiben auf dem Tonteller explodiert es heftig, ebenfalls ist es sehr stoßempfindlich. Eine kleine Probe auf den Spatel gebracht explodiert schon beim Nähern der Flamme, wobei ein kräftiger Rückstoß zu verspüren ist. Es ist deshalb nicht ratsam, das Salz in größerer Menge zu isolieren und zu trocknen. In alkoholfeuchtem Zustand kann es dagegen verhältnismäßig gefahrlos gehandhabt werden.

Methylester der Terephtal-dipersäure.



Eigentlich müßten aus dem Bariumsalz des Methylhydroperoxyds und Säurechloriden glatt die entsprechenden Ester entstehen. Es ist je-

doch äußerst schwer reine Körper zu erhalten, da die Verseifung dieser Ester leicht erfolgt, besonders wenn sie kein gutes Kristallisationsvermögen besitzen. Günstiger liegen die Verhältnisse beim Terephtaloylchlorid [7]).

Zu dem Dipersäure-ester gelangte ich durch Einwirken von Terepthaloylchlorid, gelöst in Benzol, auf eine wässerige Lösung des Baryumsalzes.

Eigenschaften: Der Methylester kristallisiert in schönen langen Nadeln, ist löslich in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroin.

Er ist nicht allzu explosiv und schmilzt bei 125°, wobei er im Schmelzpunktröhrchen verpufft, sobald diese Temperatur etwas überschritten wird. Eine kleine Menge auf den Spatel gebracht und in die offene Flamme gehalten, verbrennt zuerst wie Schießpulver, am Schlusse tritt Verpuffung ein. Aus angesäuerter Jodkalium-Lösung macht er Jod frei. Die Analyse ergab auf Terephtal-Dipersäure-methylester gut stimmende Werte.

Oxydationswirkungen des Methylhydroperoxydes.

Das Methylhydroperoxyd übertrifft in seiner Oxydationswirkung wohl die Di-alkylperoxyde, doch steht es weit hinter dem Hydroperoxyd zurück.

So reagiert es gegen Jodwasserstoff nur langsam und führt auch nach stundenlangem Einwirken nicht zur quantitativen Erfassung des aktiven Sauerstoffs.

Mit Titantychlorid reagiert es zwar schneller, doch nicht vollständig. Präparate, die nach der Analyse rein sein mußten, ergaben Werte zwischen 85 % und 92 %. Dieses Verhalten dürfte wohl daher kommen, daß Methyl-hydroperoxyd nicht nur Wasserstoff-Acceptor, sondern auch Wasserstoff-Donator ist.

Saure Permanganat-Lösung wirkt nicht ein, heftig dagegen alkalische Permanganat-Lösung. In der Kälte werden zuerst 2 Wasserstoffatome wegoxydiert, wobei die Stufe der Ameisensäure erreicht wird. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das ganze Peroxyd zu Kohlensäure oxydiert. Allerdings dürfen keine anderen oxydierbaren Stoffe zugegen sein.

Als Kriterium für die Reinheit kann daher nur die Analyse dienen. Sie wurde, wie bei den Dialkyl-peroxyden, unter äußerster Vorsicht durch Verdunsten aus einem U-Rohr in das Verbrennungsrohr im Stickstoffstrom vorgenommen.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung, die nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausgeführt wurde, ergab zu hohe Werte, was auf starke Assoziation der Moleküle untereinander zurückzuführen ist. In Wasser, das als starkes Dielektrikum die auf der Dipolnatur des Methylhydroperoxydes beruhende Assoziation aufhebt, wurde das normale Molekulargewicht gefunden.

Explosivität: Methyl-hydroperoxyd explodiert beim Erhitzen sehr heftig. Ein kleiner Tropfen im Reagensglas erhitzt, zersplittert dieses unter lautem Knall. Bei höherer Temperatur ist es auch sehr stoßempfindlich. Ebenso sind die Dämpfe leicht entzündbar. Es kann daher beim Umgehen mit der Substanz, besonders in größeren Mengen, gar nicht genug Vorsicht empfohlen werden, da irgendwelche nicht sicher vorher-

[7]) Baeyer, An. 245, S. 139, An. 121, 90.

sehbare Ursachen zur Explosion führen können. Man vermeide scharfkantige Oberflächen und Metalle, z. B. Platin, besonders wenn man gezwungen ist, die Verbindung zu erwärmen. Eine 50%ige wäßrige Lösung, mit Platinmohr erwärmt, detoniert noch heftig.

Größte Vorsicht ist deshalb beim Analysieren durch Verbrennung zu beobachten. Vor allem ist es zu vermeiden, mit einer heißen Kachel dem U-Rohr zu nahe zu kommen, da die kleinsten, noch zurückgebliebenen Reste von Methyl-hydroperoxyd, die Apparatur mit unglaublicher Brisanz zerstören.

Beim explosiven Zerfall tritt Formaldehyd auf.

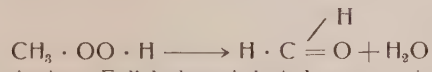
Molekularrefraktion: Ueber die Molekularrefraktion wird zusammenfassend mit den anderen untersuchten Peroxyden am Schluß des theoretischen Teils eine Zusammenstellung gegeben, wobei gleichzeitig die Strukturfragen erörtert werden.

Zerfall des Mono-methyl-hydroperoxydes in alkalischer Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung.

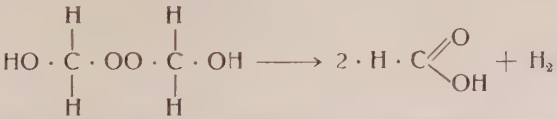
Schon früher wurde erwähnt, daß sich Methylhydroperoxyd zwar in Alkalien löst, daß es aber nicht gelingt, durch Eindampfen der Lösung die entsprechenden Salze zu erhalten. Stets tritt bei etwa 70° plötzlich heftige Gasentwicklung ein. Das entstehende Gas ist fast reiner Wasserstoff. Im Rückstand hinterbleibt Formiat, daneben läßt sich noch Methylalkohol nachweisen.

Der Zerfall erfolgt also teilweise schematisch nach:

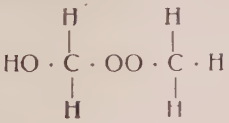
während eher vorauszusetzen wäre, daß Formaldehyd und Wasser entstehen.



Es ist bisher ein einziger Fall bekannt, bei dem aus einem Peroxyd beim Zerfall so glatt Wasserstoff entsteht, nämlich beim Zusammenwirken von Hydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali bei der bekannten Formaldehyd-Bestimmung von Blank und Finkenbeiner [8]. H. Wieland klärte dann mit H. Wingler [9] diese eigenartige Reaktion als Zerfallsreaktion des Bis-oxymethyl-peroxydes auf:



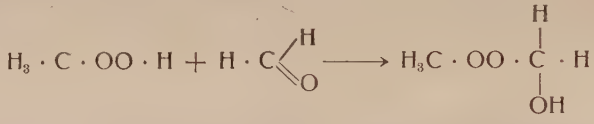
Naheliegend war bei dem Zerfall des Methylhydroperoxydes ähnliche Verhältnisse anzunehmen. Dabei könnte als Zwischenprodukt das Mono-oxy-dimethyl,peroxyd auftreten.



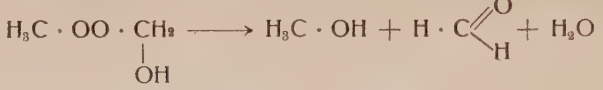
[8]) B. 31, S. 2979 (1898).
[9]) Wieland und Wingler, A. 431, S. 301 (1923).

Erhärtet wird diese Ansicht durch die Beobachtung, daß der Zerfall des Methylperoxydes, der sonst bei 60—70° beginnt, bei Zugabe von Formaldehyd schon bei Zimmertemperatur spontan verläuft, wobei gleichfalls Wasserstoff entsteht. Deshalb ist der Verlauf der Reaktion folgendermaßen zu formulieren: Ein Teil des Methyl-hydroperoxydes zerfällt in Formaldehyd und Wasser.

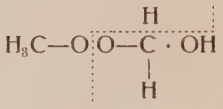
Der entstandene Formaldehyd lagert sich mit einem weiteren Molekül Methylhydroperoxyd zusammen zu Mono-oxy-dimethyl-peroxyd.



Für den weiteren Zerfall dieses Anlagerungsproduktes bestehen noch verschiedene Möglichkeiten. Man könnte an einen Zerfall des Oxy-di-methyl-peroxydes in Methylakohol, Ameisensäure und Wasser denken.

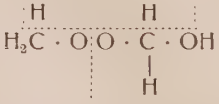


Auch wäre ein direkter Zerfall in Methylalkohol und Ameisensäure denkbar:



Aber diese Reaktionen können nur in untergeordnetem Maße verlaufen, da dabei kein Wasserstoff entsteht.

Es wäre nun noch möglich, daß der gefundene Wasserstoff direkt durch Abspaltung eines Moleküls H_2 aus dem Oxyd-dimethyl-peroxyd entsteht.

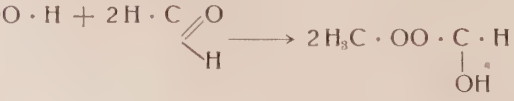


Dabei würden Ameisensäure und Formaldehyd gebildet. Durch Hydrierung eines Teils des Formaldehyds würde Methylalkohol entstehen.

Das wichtigste Argument gegen diese Art der Zersetzung bildet die Tatsache, daß der Wasserstoff nicht molekular, sondern atomar abgespaltet wird. (Siehe Versuche mit Methylenblau).

Nach unseren Beobachtungen erklärt folgendes Reaktionsschema unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse den Zerfall des Methylhydroperoxydes am besten:

a)

b) 

c) $2\,H_3C \cdot OO \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow 2\,H_3C{-}O{-} + 2{-}OCH_2 \cdot OH$

$H_3C \cdot OH + H_2C = O + 2H \cdot C(=O)OH + 2H$

$\frac{1}{2}\,H_3C \cdot OH + \frac{1}{2}\,HC(=O)OH$

Daß der Zerfall tatsächlich nach diesem Schema erfolgt, konnte durch die Darstellung des Mono-oxydimethyl-peroxydes und des Studiums seines Zerfalls durch Alkali bestätigt werden. (Siehe Beschreibung des Mono-oxy-dimethylperoxydes).

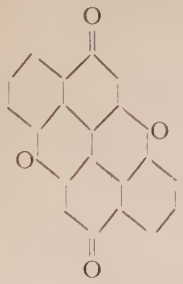
Die Richtigkeit des Schemas vorausgesetzt, mußte bei dem Zerfall des Methylhydroperoxyds und auch des Mono-oxydimethylperoxyds der Wasserstoff atomar, also in statu nascendi, abgespalten werden. Daß dies so ist, zeigen die folgenden Versuche:

Reaktionen des Methyl-hydro-peroxydes mit Wasserstoffacceptoren.

Wieland gibt bei dem Zerfall des Bis-oxymethylperoxyds an, daß der Wasserstoff als Molekül abgespalten wird, er begründet dies damit, daß Methylenblau im Schoße der Reaktion nicht entfärbt wird, was auch wir bestätigen konnten.

Ganz anders verhält sich Monomethylhydroperoxyd beim Zerfall mit Formaldehyd und Alkali. Methylenblau wird schon in der Kälte entfärbt. Ebenso verhält sich Aethylhydroperoxyd beim Zerfall. Auch Methylhydroperoxyd allein mit Alkali erwärmt, entfärbt bei der Temperatur der Wasserstoffbildung Methylenblau.

Auf der Suche nach einem weiteren Reagens, das ermöglicht den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Bis-oxymethylperoxyds einerseits und des Oxy-dimethylperoxyds andererseits entbundenen Wasserstoff sichtbar zu machen, wurde das 4,4-Chinon des Binaphtylendioxyds als recht geeignet befunden.



Das Chinon ist ein brauner Farbstoff, dessen Küpe gelb ist. Der Farbstoff wird sowohl von dem Methyl-hydroperoxyd als auch von Aethyl-hydroperoxyd beim Zersetzen mit Alkali unter Aldehydzusatz glatt verküpt. Es muß also der Wasserstoff nicht molekular, sondern atomar abgespalten werden. Hydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali verküpen den Farbstoff nicht.

Reaktionen des Methylhydroperoxydes mit Leuko-methylenblau und Benzidin und alkalischer Ferricyankalium-Lösung.

In ganz schwach alkalischer Lösung wird Leuko-methylenblau durch Methylhydroperoxyd ohne und mit Formaldehydzusatz sofort gefärbt. Ebenso verhält sich Aethylhydroperoxyd. Eine Aktivierung dieser Reaktion durch Aldehyd findet jedoch nicht statt.

Eigenartig ist das Verhalten von Methylhydroperoxyd gegen salzsaures Benzidin. Peroxyd allein bläut Benzidin nicht. Wird es jedoch in frischem Zustand mit Formaldehyd versetzt, so ist eine deutliche Blaufärbung zu beobachten. Nach einigem Stehen wird die Peroxyd-Formaldehyd-Mischung unwirksam.

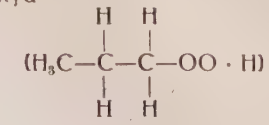
Eine ähnliche Erscheinung beobachtete G. Woker [10]) bei dem System Hydroperoxyd + Formaldehyd. Sie nimmt an, daß Hydroperoxyd durch Formaldehyd aktiviert wird, was sie an der Bläuung von salzsaurem Benzidin erkennt. Sie betrachtet das System $H_2O_2 + H_2C=O$ als Modell für das Ferment Peroxydase. Ihre Beobachtung wurde von Wieland bestätigt [11]). Tatsache ist jedenfalls, daß im entstandenen Monooxydimethylperoxyd ein System vorliegt, das je nach den Bedingungen dehydrierend wirken oder dehydriert werden kann.

Interessant ist das Verhalten von Methyl-hydroperoxyd gegen alkalische Ferricyankaliumlösung. Dabei wird dieses glatt zu Ferrocyankalium hydriert. Im Gegensatz zu dem Verhalten des Peroxydes gegen alkalische Permanganat-Lösung, wobei Ameisensäure gebildet wird, entsteht hier ein Peroxyd, dessen Konstitution erst noch aufgeklärt werden muß.

Verhalten des Methylhydroperoxydes gegen Platinmohr.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Peroxydes mit Platinmohr, so tritt schon bei Zimmertemperatur starke Gasentwicklung auf, die beim Erwärmen noch stärker wird. Bei etwa 50° erhält man einen gleichmäßigen Gasstrom. Das Gas besteht aus Kohlensäure, Wasserstoff ist nicht enthalten. Formaldehyd entsteht nur wenig, doch ist Methylalkohol in größerer Menge nachzuweisen. Als weiteres Produkt wurde Ameisensäure nachgewiesen. Hauptprodukte der Reaktion sind Methylalkohol und Kohlendioxyd. So wurden z. B. aus 300 mg Substanz: 114 mg Methylalkohol, 60 mg Kohlendioxyd, 10 mg Formaldehyd, 5 mg Ameisensäure erhalten. Es liegt also zweifellos eine Dehydrierung des Peroxydes vor, wobei Methylhydroperoxyd durch Platin direkt über Ameisensäure zu Kohlendioxyd dehydriert werden könnte. Dabei wird der Wasserstoff in bekannter Weise aktiviert und hydriert dann noch unangegriffenes Peroxyd zu Methylalkohol. Das Auftreten von Formaldehyd läßt aber auch an das für die Alkali-Zersetzung gegebene Reaktionsschema denken, wonach zuerst Formaldehyd und Wasser, dann Oxy-dimethylperoxyd entsteht. Dieses wird dann dehydriert und der Wasserstoff kann durch Platin auf unverändertes Methylhydroperoxyd oder irgendwelche Zwischenprodukte übertragen werden. Volle Klarheit über diesen Reaktionsmechanismus ist wegen der vielen Möglichkeiten von Hydrierung und Dehydrierung schwer zu gewinnen.

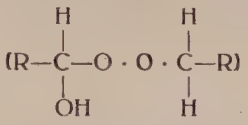
Die Absicht, auch noch höhere Alkylperoxyde darzustellen, z. B. Propyl-hydroperoxyd



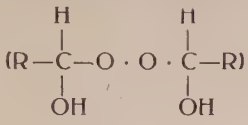
[10]) B. 49, 2311 (1916);50, 1233 (1917). Daselbst weitere Literatur.
[11]) A. 431. 306.

und Dipropylperoxyd ($C_3H_7 \cdot OO \cdot C_3H_7$), konnte noch nicht durchgeführt werden, da die zur Darstellung nötigen Alkylsulfate, z. B. Dipropylsulfat, bis jetzt nicht oder nur sehr schwer in ganz geringer Ausbeute zu erhalten sind; hier müßte eine ganz neue Darstellungsmethode gefunden werden. Versuche, bei denen statt Dipropylsulfat das Dipropylsulfit verwendet wurden, hatten keinen Erfolg.

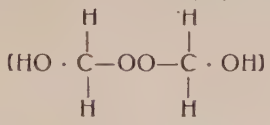
II. Mono-oxy-dialkyl-peroxyde.



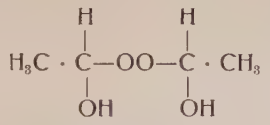
Bisher waren nur 4 Oxyalkylperoxyde bekannt, die aber alle dem Typus der Di-oxy-dialkylperoxyde angehörten.



Diese Di-oxyalkyl-peroryde entstehen aus Aldehyden und Hydroperoxyd. Das interessanteste ist das schon erwähnte, von Wieland und Wingler dargestellte Bis-oxymethyl-peroxyd

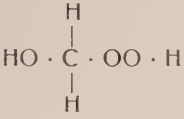


Dieselben Autoren beschreiben auch ein Di-oxyäthyl-peroryd



das sie aus Acetaldehyd und Hydroperoxyd erhielten. Schließlich ist auch noch das Peroxyd aus Trichloracetaldehyd und aus Benzaldehyd und Hydroperoxyd von Baeyer u. Villiger beschrieben worden. Neuerdings hat A. Rieche [12]), die Reihe der Dioxy-alkylperoxyde weiter ausgebaut und festgestellt, daß fast alle Aldehyde der Bildung von Dioxy-dialkylperoxyden zugänglich sind.

Vom Typus der Mono-oxydialkylperoxyde ist lediglich Oxymethylhydroperoxyd



von H. Wieland und auch G. Woker als Zwischenprodukt bei der Bildung von Di-oxydimethyl-peroxyd vermutet worden. Dargestellt wurde es noch nicht.

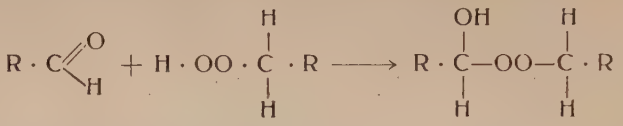
---

[12]) Z. f. ang. 1929.

[13]) B. 49. S. 2311. (1916) 50; 1223 (1917) daselbst weitere Literatur.

Mono-oxy-dialkyl-peroxyde stellen einen bisher noch gänzlich unbekannten Typus dar.

Wie im folgenden gezeigt wird, entstehen dieselben aus Aldehyden und Alkylhydroperoxyden nach folgendem Schema:

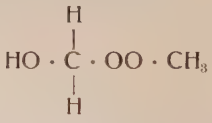


Sie sind als peroxydische Halbacetale von Aldehyden aufzufassen und ihre niedrigen Glieder zeigen eine überraschende Beständigkeit.

So destillieren sie im Vakuum fast unzersetzt und sind nicht bebesonders explosiv. Sie sind in ihrem Verhalten echte Derivate der Dialkylperoxyde.

Lediglich die Kombination höherer Aldehyde mit einfachen Alkylhydroperoxyden bietet ziemliche Schwierigkeiten. So führen die Einwirkung von Oenanthol (Heptylaldehyd) auf Methyl- und Aethylhydroperoxyd zu keiner stabilen Verbindung. Es liegt hier ein starkes Dissoziationsbestreben in die Ausgangskomponenten vor. Diese geringe Festigkeit des Halbacetals ist wohl eine Folge des stark unsymetrischen Baues.

Mono-oxydimethyl-peroxyd.



Dieser Körper, dessen Vorkommen wir schon bei dem Zerfall des Methylhydroperoxyds in alkalischer Lösung vermuteten und durch dessen Darstellung unser Zerfallsschema bewiesen werden sollte, war verhältnismäßig leicht zu erhalten.

Ich ließ aequivalente Mengen von etwa 5prozentiger ätherischer Formaldehyd-Lösung (mit gegl. Natriumsulfat getrocknet) auf etwa 5-prozentige ätherische Methylhydroperoxyd-Lösung einen Tag lang einwirken.

Nach Abdampfen des Aethers erhielt ich rohes Mono-oxydimethylperoxyd, das durch Destillation im Vakuum rein erhalten wurde.

Mono-oxydimethylperoxyd ist eine farblose Flüssigkeit mit ganz schwachem Geruch nach Formaldehyd. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, weniger leicht in Benzol, schwer löslich in Wasser.

Der Siedepunkt liegt bei 45° (17 mm). Die Dichte wurde zu d = 1,112 bei 15° ermittelt. (Brechungsexponent und Molekularrefraktion siehe später.)

Der Körper macht aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod frei, doch nicht mit der Intensität des Methylhydroperoxydes. Beim Aufbewahren zersetzt sich der Körper, was auch aus der Gasentwicklung zu ersehen ist. Die Substanz mußte daher zur Messung der Molekularrefraktion und Ultra-Violett-Absorption sofort nach Reindarsellung verarbeitet werden. Da der Siedepunkt des Körpers zu hoch liegt, um ihn wie üblich aus dem U-Rohr zu verdunsten, wurde zur Analyse die nasse Verbrennung nach Messinger angewandt, die gute Werte ergab.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung wurde nach der Kryoskopischen Methode in Benzol ausgeführt, wobei sich Assoziationserscheinungen zeigten. Durch Konzentrationsänderung und Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergab sich das Molekular-Gewicht fast theoretisch.

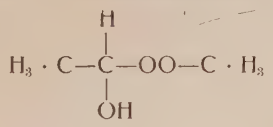
Zerfall mit Alkali.

Wie bereits angedeutet wurde, zerfällt Mono-oxy-methylperoxyd schon beim Stehen in Glasgefäßen. Spontan verläuft der Zerfall, wenn man zu einer etwa 50 % wässerigen Lösung des Körpers Kalilauge gibt. Als Zerfallsprodukte konnten nachgewiesen werden: Wasserstoff, Methylalkohol und Ameisensäure. Also dieselben Produkte, die bei dem Zerfall des Methylhydroperoxyds mit Alkali gefunden wurden. Damit dürfte unsere Behauptung, daß bei dem Zerfall des Methylhydroperoxyds nach A und B Seite 10 Monooxydimethylperoxyd als Zwischenprodukt auftritt, bewiesen sein. Der weitere Verlauf nach Schema C (S. 10), wonach aus zwei Molkülen Mono-oxydimetylperoxyd: 2½ Mol. Ameisensäure, 1½ Mol. Methylalkohol und 2 Atome Wasserstoff gebildet werden, konnte durch quantitative Bestimmungen bewiesen werden.

Die Bestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt. Den Wasserstoff bestimmten wir in der Hempelschen Gasbürette. Dann wurde aus dem Rückstand der Methyl-alkohol abdestilliert und mit alkalischer Permanganat-Lösung bestimmt. Der Rückstand enthielt Formiat. Die Ameisensäure wurde mit Phosphorsäure übergetrieben und diese mit alkal. Permanganat-Lösung titriert. (Nähere Angaben und Werte siehe im prakt. Teil.)

Bei dieser Bestimmung wurde die Wasserstoffmenge zu 77 %, Methylalkohol zu 97 % und Ameisensäure zu 83 % der nach Schema C berechneten Mengen gefunden.

Mono-oxy-äthylmethyl-peroxyd.



Dieser Körper wurde analog dem Oxy-dimethylperoxyd aus ätherischer Acetaldehyd-Lösung und Methylhydroperoxyd gewonnen. Eigenschaften: Es ist eine farblose Flüssigkeit, die in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist, schwer löslich in Wasser. Macht aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod frei und zeigt allgemein die Eigenschaften der Alkylperoxyde. Die Explosivität ist geringer als die des Oxydimethyl-peroxydes. Die Substanz ist in Benzol assoziiert. Das Molekular-Gewicht wurde nach der kryoskopischen Methode ermittelt, wobei Konzentrationsänderung und Extrapolation nötig war. Die Verbrennung wurde nach der Messingerschen Methode ausgeführt. Der Siedepunkt liegt zwischen 29° — 31° (22 mm). Die Dichte wurde zu 1.029 bei 15° bestimmt.

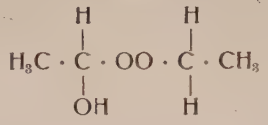
Ueber die Ergebnisse der Messung der Molek.-Refraktion siehe später.

Zerfall von Oxy-äthylmethyl-peroxyd mit Alkali.

Zu einer verdünnten, wässrigen Lösung der Substanz wurde Kalilauge gegeben. Es tritt sofort Zersetzung ein. Dabei konnte aber keinerlei Gasentwicklung nachgewiesen werden. Dagegen entsteht in der wässrigen Lösung während der Zersetzung Acetaldehyd, was sich durch

Auftreten einer Braunfärbung zeigt. Außerdem entsteht Alkohol, den wir abdestillierten, das Destillat wurde eine Nacht lang mit Chromsäure stehen gelassen, die entstandene Essigsäure mit Phosphorsäure übergetrieben und mit 1/10 N Natronlauge titriert. Die Alkalirückstände wurden eingedampft und ebenfalls mit Phosphorsäure destilliert, und mit $^1/_{10}$ n na OH titriert. Infolge schwankender Mengen an Zerfallsprodukten war es nicht möglich, ein Zerfallsschema aufzustellen.

Mono-oxy-diäthyl-peroxyd.



Dieser Körper wurde, wie auch der darauffolgend beschriebene, von mir dargestellt, um Einsicht zu erlangen, wie weit sich die Anlagerung von Aldehyden an Alkylperoxyde systematisch fortführen läßt.

Er wurde analog dem Oxy-dimethylperoxyd aus ätherischer Acetaldehyd-Lösung und Aethylhydroperoxyd erhalten.

Seine Eigenschaften gleichen denen der anderen Oxyalkylperoxyde. Die Löslichkeit ist dieselbe, ebenso sein Verhalten gegen angesäuerte Jodkalium-Lösung.

Der Siedepunkt liegt bei 45° (18 mm).

Seine Explosivität ist nur gering, so daß er zur Analyse wie eine gewöhnliche Flüssigkeit verbrannt werden kann.

Monoxy-heptyl-methyl-peroxyd.

Zweifellos entsteht dieser Körper beim Einwirken von Heptyl-aldehyd auf Methylhydroperoxyd im Gleichgewicht mit den Ausgangskörpern. Auch ist der Körper explosiv. Daß Analyse und Molekulargewichtsbestimmung keine richtigen Resultate ergaben, liegt daran, daß man in folge des durch den unsymetrischen Bau bedingten starken Dissoziationsbestrebens kein einheitliches Kondensationsprodukt erhält.

Ueber die Natur der Peroxydbindung.

Soweit Peroxyde genügend rein dargestellt werden konnten, wurde Dichte, Brechungsexponent, Molekularrefraktion und Molekulardispersion bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Refraktometer von P u l f r i c h (Neukonstruktion) vorgenommen. Sämtlichen Messungen wurden bei der Berechnung die Werte der Inkremente für Aether-Sauerstoff zugrunde gelegt. Es zeigte sich, daß geringe Verunreinigungen die Werte für Dichte und Brechungsindex stark herabdrücken. Die ausführliche Uebersichtstabelle folgt am Schluß.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß Molekularrefraktion und Dispersion der Peroxydgruppe bei fast allen Alkylperoxyden ziemlich übereinstimmen. Im Gegensatz zu den Messungen von B r ü h l am Hydroperoxyd, der eine Exaltation von 0,50 fand, ergeben die Alkylperoxyde eine höhere Exaltation (mittlerer Wert = 0.65). Bei den neuesten Untersuchungen von M a a s zeigte sich nun, daß sich bei Anwendung von reinem 100%igen Hydroperoxyd eine Exaltation ergibt (0.65), die mit unserem Mittelwert gut übereinstimmt.

Auf eine Erscheinung muß noch hingewiesen werden. Bei den Messungen mit Aethyl-methyl-peroxyd zeigte sich, daß die Molekularrefraktion von der Temperatur abhängig ist. Siehe folgende Tabelle.

Temp.	n_D	Dichte	M.R.
10°	1,36220	0,8432	20,02
14°	1,36041	0,8375	20,07
17°	1,35898	0,8337	20,09
22,5°	1,35586	0,8260	20,12
28°	1,35284	0,8191	20,13

Diese Erscheinung läßt die Vermutung aufkommen, daß das Steigen der Molekularrefraktion mit der Temperatur eine Folge abnehmender Assoziation ist; wie aus Versuchen von Rieche u. Sauthoff hervorgeht, zeigen nicht assoziierte Substanzen dieselbe Erscheinung unter Umständen noch stärker. Daraus ergibt sich, daß die Lorenz-Lorenzsche Formel temperaturabhängig ist.

Zur Frage der zweckmäßigen Formulierung des Hydroperoxydes läßt sich sagen, daß nach den refraktometrischen Messungen eine Formulierung, die das Hydroperoxyd als Vereinigung zweier Hydroxylgruppen HO · OH auffaßt, das Wesen der Peroxydbindung nicht richtig zum Ausdruck bringt, vielmehr dürften die Sauerstoffatome inniger verbunden sein als die einfache Valenz das zum Ausdruck bringt; wenn wir überhaupt mit Valenzstrichen arbeiten wollen, kommt die schon von verschiedener Seite vorgeschlagene Formel R O : O R den Tatsachen am nächsten, allerdings existiert bekanntlich 4 wertiger Sauerstoff nur als Oxonium — Ion. Jedenfalls liegt, wie aus den refraktometrischen Daten und auch aus dem chemischen Verhalten hervorgeht, im Hydroperoxyd, wie in den Alkylperoxyden, der Sauerstoff in ähnlicher Form vor wie im O_2-Molekül. Es werden also größere Valenzbeträge zwischen den Sauerstoffatomen betätigt, als eine einfache Bindung ausmachen würde. Noch deutlicher werden die Verhältnisse durch die Untersuchung der Ultra-Violett-Absorption von Lederle und Rieche[15]). Sie kommen auf Grund der Einflüsse von Substitution auf die OO Gruppe, verglichen mit denselben Einflüssen auf die C=O Gruppe zu dem Schluß, daß die O_2 Gruppe als chromophorartige Gruppierung aufzufassen ist, etwa wie die C=O Gruppe, daß also die Sauerstoffatome mehrere gemeinsame Elektronenpaare besitzen. Aus den Ergebnissen der refraktometrischen Messungen und der weitgehenden Aehnlichkeit der Absorptionskurven ist zu schließen, daß alle bisher untersuchten Alkylperoxyde echte Derivate des Hydroperoxydes sind.

[15]) Bd. 62, S. 2573 (1929).

Brechungsexponent, Dichte, Molekularrefraktion und Dispersion der Alkylperoxyde, sowie des Sauerstoffs und Hydroporoxydes.

Name	Temp.	Dichte	$n_{D\alpha}$	$n_{H\alpha}$	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$	M.R.$_D$ ger.	Exal-tation	$M\beta-M\alpha$	Exal-tation	$M\gamma-M\alpha$	Exal-tation	Mol.-Gew.
O_2 gasförmig							4,69						
O_2 flüssig							3,964				0,069		
H_2O_2 (Brühl)[1]							5,814	0,50			0,135		
H_2O_2 (Maas)[2]	22°	1,4403	1,4139				5,900	0,165					
CH_3OOH	15°	0,9967	1,36408	1,36229	1,36846	1,37206	10,74	0,64	0,163	0,022	0,258	0,049	48,032
CH_3OOCH_3	0°	0,8677	1,35029	1,34843	1,35440	1,35788	15,40	0,68	0,235	0,023	0,374	0,052	62,048
C_2H_5OOH	15°	0,955	1,3833	1,3811			15,17	0,44					62,048
$CH_3OOC_2H_5$	17°	0,8337	1,35898	1,35723	1,36336	1,36703	20,09	0,75	0,308	0,025	0,493	0,058	76,064
$C_2H_5OOC_2H_5$	17°	0,8266	1,37156	1,36971	1,37615	1,37997	24,74	0,78	0,383	0,029	0,609	0,061	90,080
CH_3OOCH_2OH	15°	1,112	1,39827	1,39619	1,40279	1,40671	16,95	0,70	0,248	0,030	0,395	0,058	78,049
$CH_3CH_2OOCH_3$ OH	15°	1,029	1,39301	1,39107	1,39756	1,40132	21,35	0,49	0,313	0,024	0,493	0,043	92,064

[1]) Berechnung erfolgte unter Anwendung der Werte für 2 OH Gruppen.
[2]) O. Maas und W. H. Hatcher J. Am. Chem. Soc. 42 S. 2548 (1920)

Praktischer Teil.

Darstellung von Aethylhyderdroperoxyd.

In ein mit fließendem Wasser gekühltes Gefäß läßt man unter gutem Rühren zu 370 g 10%igem Hydroperoxyd und 100 g Diaethylsulfat im Verlaufe von 5 Stunden 200 g 40%ige Kalilauge zutropfen. Man rührt noch eine weitere Stunde, säuert unter Eiskühlung an und destilliert etwa ⅓ der Lösung ab. Das Destillat wird längere Zeit mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Aether abdestilliert und mehrmals im Vakuum fraktioniert, wobei die Substanz zwischen 41 bis 42° (55 mm) übergeht. Will man ein ganz reines Produkt erhalten, so muß erst mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet werden und nachher über geglühtem Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert werden.

Bestimmung von Aethylhydroperoxyd als Essigsäure.

Die Substanz wird in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Chromsäure und Schwefelsäure versetzt. Nach eintägigem Stehen neutralisiert man mit Kalilauge und säuert mit Phosphorsäure an. Die Lösung wird bis auf einen kleinen Rest überdestilliert und das Destillat mit 1/10 n Natronlauge titriert.

Analyse.

Die Substanz wurde im Stickstoffstrom aus dem schon beim Dimethylperoxyd beschriebenen U-Rohr in das Verbrennungsrohr getrieben. Dieser Vorgang dauert mehrere Stunden. Auch verharzen im U-Rohr geringe Mengen Substanz, worauf wohl die kleinen Unstimmigkeiten im Analysenresultat zurückzuführen sind.

0,1509 g Sbst.: 0.2045 g CO_2
0.1325 g H_2O

Ber. C 38.72 H 9.75
Gef. C. 36.96 H 9 82

Darstellung von Methyl-Aethylperoxyd.

7 g Aethyl-Hydroperoxyd wurden in der beim Dimethylperoxyd [11]) beschriebenen, gasdichten Rührapparatur (jedoch ohne Einschaltung eines Chlorcalciumrohres zwischen Reaktionsgefäß und gekühlter Vorlage mit 15 g Dimethylsulfat versetzt und unter Kühlung mit Wasser in Laufe von 10 Minuten 30 g 50%ige Kalilauge gleichmäßig zutropfen lassen. Man arbeitet der Sicherheit halber im Stickstoffstrom. Das zuerst zur Kühlung verwendete Wasserbad wird nun schnell auf 70° geheizt, wobei langsam weiterturbiniert wird. Das Peroxyd destilliert dann in die mit Kältemischung gekühlte Vorlage über. Man erhält etwa 4 g Ausbeute.

Es ist nötig so rasch wie möglich zu arbeiten, da sonst die Ausbeute geringer wird. Das rohe Peroxyd wird zwecks Reinigung auf dem

[11]) B. 61 S. 953; (1928).

Wasserbade fraktioniert (Brille und Schutzscheibe). Der größte Teil geht zwischen 39 und 40° über. Aus dem Vorlauf kann man durch mehrmaliges Fraktionieren noch weitere zwischen 39 und 40° siedende Anteile erhalten. Um ganz reines Produkt zu erhalten wird das Destillat im Scheidetrichter mit H_2O gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich über Kalciumkarbonat fraktioniert, wobei die Apperatur mit einem Chlorcalciumrohr gegen die Außenluft abgeschlossen wird. Als Vorlage dient eine in Eis stehende Kühlschlange. Das reine Peroxyd geht bei 40° scharf über.

Analyse.

Die Elementaranalyse wurde, wie schon beschrieben, im Stickstoffstrom unter Kühlung des die Substanz enthaltenden U-Rohres mit Eis vorgenommen. Dabei muß der Stickstoff im Anfang langsam durchgeleitet werden.

Ergebnis: 0,1956 g Substanz erg. 0,3414 g CO_2 und 0,1918 g H_2O.
Daraus ergibt sicht C = 47,62 % ber. 47,39 %
H = 10,97 % ber. 10,61 %

Bestimmung der Dampfdichte.

Diese wird nach Viktor Meyer bestimmt. Um die Substanz beim Einwurf nicht zur Explosion zu bringen, wird die ganze Apparatur schräg gestellt, so daß das Röhrchen langsam herabgleitet. Als Heizflüssigkeit diente Chloroform.

0,0932 g Substanz erg. 25,5 ccm Gas (22° 739 mm).
Daraus ergibt sich die Dampfdichte zu 77,2 ber. 76,0.

Oxydationswerte gegen Titantrichlorid-Lösung.

Gearbeitet wurde nach dem schon beim Dimethylperoxyd angewandten Verfahren. Dabei ist auf peinlichsten Ausschluß von Luft zu achten, besonders beim Schütteln, da sonst leicht ein zu hoher Sauerstoffgehalt vorgetäuscht wird.

0,1519 Subst. verbr. die 41,38 ccm n/10 Fe Cl_3-Lösung entsprechend Ti Cl_3 Menge = 21,79 % Sauerstoff. Ber. 21,56 % Sauerstoff.

Darstellung von Monomethylhydroperoxyd.

In ein mit fließendem Wasser gekühltes Pulverglas fügt man 150 ccm 30%ige Perhydrollösung zu 250 ccm Wasser und 100 g Dimethylsulfat. Unter sehr gutem Rühren mit der Turbine läßt man in Verlaufe von etwa 40 Minuten 210 g 40%ige Kalilauge (85 g KOH in 125 ccm H_2O) gleichmäßig einlaufen. Die Reaktion geht unter Erwärmung vor sich, weshalb für gute Kühlung Sorge zu tragen ist, da sonst ein großer Teil des Peroxydes unter dem Einfluß des Alkalis zerfällt. Nebenbei entsteht auch etwas Dimethylperoxyd, welches als Gas entweicht. Man hüte sich deshalb, eine offene Flamme in die Nähe zu bringen. Unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und ständigem Rühren wird mit etwa 50%iger H_2SO_4 angesäuert, wobei starke Gasentwicklung auftritt. Nun wird die Hälfte der Flüssigkeit aus einem Oelbad ziemlich rasch abdestilliert. Das Destillat wird im Flüssigkeitsextraktionsapparat erschöpfend mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung wird dann über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und die filtrierte Lösung aus einem etwa 50° heißen Wasserbad unter vollständigem Eintauchen des Kolbens soweit abgedampft, bis nur noch ganz wenig Aether übergeht. Man erhält etwa 20 g Rohprodukt.

Dieses wird nach dem Trocknen über wasserfreiem Kupfersulfat im Vakuum in einem Wasserbad von etwa 60° fraktioniert und die zwischen 38 und 40° (65 mm) übergehende Hauptfraktion aufgefangen. Vor- und Nachlauf werden nochmals fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren der Hauptfraktion über Natriumsulfat erhält man etwa 7 g reines Methylhydroperoxyd.

Analyse.

Die Analyse wurde nach der schon angegebenen Methode ausgeführt. Es dauert einige Stunden bis alle Substanz übergetrieben ist. Man lasse sich nicht verleiten, das Uebertreiben etwa durch Erwärmen des U-Rohres mit warmem Wasser oder mit einer heißen Kachel zu beschleunigen. Wegen der leicht eintretenden Explosionen ist es unbedingt nötig sich mit Schutzvorrichtungen zu versehen.

I 0,1250 g Subst. erg. 0,1166 g C O_2 und 0,0960 g H_2O
II 0,1684 g Subst. erg. 0,1586 g CO_2 und 0,1268 H_2O
ber. C = 25 % H = 8,33 % gef. C_1 = 25,44 % H_1 8,59 %
C_2 = 25,69 % H=8,41 %

Bestimmung des Oxydationswertes.

In einer Lösung von 2 g Jodkalium und 30 ccm H_2SO_4 (1 Teil konzentrierter Säure und 2 Teile H_2O) in 200 ccm H_2O läßt man die wässerige Lösung der Substanz unter Umschwenken einlaufen und füllt dabei den Kolben mit Stickstoff. Nebenher wird noch eine Nullbestimmung angesetzt. Nach etwa 10 Stunden wird mit n/10 Thiosulfat-Lösung und Stärke das ausgeschiedene Jod titriert.

0,0870 g Subst. verbr. 27,64 ccm n/10 $Na_2 S_2 O_3$ Lösung
— 0,40 ccm (Nullbestimmung

$$27{,}40 \text{ ccm } \frac{n}{10}$$

entsprechend 62,7 mg CH_3 OO H = 81 %.

Oxydationswert gegen Titantrichloridlösung.

0,0980 g Subst. verbr. 37,6 ccm ca. $\frac{n}{10}$ Fe Cl_3

entspr. 89,09 % Peroxyd.

Bestimmung des Molekulargewichtes.

(kryoskopisch)

Die Substanz wird in einer kleinen, zur Capillare ausgezogenen, einseitig verschlossenen Pipette abgewogen, die nach dem Auslaufen der Flüssigkeit in das Gefrierpunktsgefäß wieder zurückgewogen wird.

Im Benzol: 0,0792 g Subst. in 9,554 g Benzol gelöst.

Δ = 0,700°; Mol. Gew. ber. 48. gef. 60,4

Der hohe Wert beruht auf Assoziation des Peroxyds in Benzol. In Wasser ergaben sich richtige Werte:

0,1337 g Subst. in 10,347 g H_2O erg. eine Depression von 0,495°, daraus errechnet sich ein Molekulargewicht von 48,2.

Einwirkung von alkalischer Permanganat-Lösung auf Methylhydroperoxyd.

1. Bei Zimmertemperatur: das Peroxyd war in etwas Wasser gelöst, dann wurde alkalische n/10 $KMnO_4$ Lösung zugesetzt und 8—10 Minuten stehen gelassen. Es darf nun nicht erst angesäuert und dann mit Oxalsäure entfärbt werden, da der Permanganatverbrauch in der sauren Lösung nunmehr weiter geht, sondern Oxalsäure und H_2SO_4 müssen schnell zusammen im Ueberschuß zugegeben werden. Dann kann mit n/10 $KMnO_4$ Lösung zurücktitriert werden.

angewandte Subst. 4,33 mg CH_3OOH

vorgel.	8,77 ccm	n/10 alkalischer $KMnO_4$
zurück	3,04 ccm	
also	11,81 ccm	alkal. $KMnO_4$
—	10,00 ccm	Oxalsäure
=	1,81 ccm	$KMnO_4$

Dies entspricht 0,181 mg H_2. Entstehen müssen 0,18 mg. H_2, wenn pro Mol. 2 H abgespalten werden.

2. Im siedenden Wasserbad: Die in etwa 50 ccm H_2O gelöste Substanz wird mit überschüssiger n/10 $KMnO_4$ Lösung und 2—3 g Na OH versetzt und 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird die Mischung unter öfterem Umschütteln eine Stunde in ein siedendes Wasserbad gesetzt. Hierauf säuert man mit Schwefelsäure (1:2) an, entfärbt mit n/10 Oxalsäure und titriert mit n/10 $KMnO_4$ zurück.

40 mg Substanz: vorg. 50 ccm n/10 $KMnO_4$ (lgf. = 0,05306)
entf. 38,8 ccm n/10 Oxalsäure
= 17,2 „ „ $KMnO_4$
zurücktitriert 9,0 „ „ „
also verbr. 26,2 „ „ „

Dies entspricht 35,5 mg $CH_3 \cdot OO \cdot H$ = 90 %, wenn folgende Gleichung gilt: $CH_3 \cdot OOH + O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$.

Zersetzung durch Alkali.

Die Versuche zur Ermittlung der Gasmengen wurden so vorgenommen, daß sich die Substanz in einem kleinen Schwertkolben befand, der mit einer Gasbürette verbunden war. In dem Schwertansatz befand sich die Alkalilösung, die durch Neigen des Kolben zur Substanz gelangte. Der Kolben wurde dann mit dem Mikrobrenner oder Wasserbad erwärmt und die Gasmenge, nachdem Temperaturausgleich erfolgt war, abgelesen. Versuche, bei denen der Methylalkohol bestimmt werden sollte, wurden am Rückflußkühler vorgenommen. Die Gasanalyse erfolgte nach den üblichen Hempelschen Methoden.

Zersetzte Substanz	Art der Zersetzung	Erhalten mg H_2	Verlangt mg H_2	Erhalten mg	Verlangt	Erhalten mg CH_3OH	Verlangt mg CH_3OH
CH_3OOH 190 mg	Ba (OH_2)	2,4	2,65				
CH_3OOH 200 mg	KOH 30 Minuten gekocht	2,2	2,8	100	127	40	44
CH_3OOH 300 mg	KOH 30 Minuten gekocht am Rückflußkühler			145	190	48	66

Zersetzung von CH_3 OOH durch Platinmohr.

Zur Bestimmung der CO_2-Menge wurde die Zersetzung im Luftstrom, der CO_2-frei gemacht war, vorgenommen. An den Reaktionskolben schloß sich ein $CaCl_2$-Rohr und hieran ein Kaliapparat. Aus 0,5 g Sbst., die mit 1,5 ccm Wasser verdünnt waren, entwickelten sich 0,095 g CO_2. Die Reaktion wurde bei 50° durchgeführt, zum Schluß die Temperatur auf 70° gesteigert. Für die Bestimmung der anderen Produkte wurde die Zersetzung unter Rückfluß vorgenommen. Zur Bestimmung der Ameisensäure wurde der Rückstand aus 0,3 Sbst. mit n/10-NaOH titriert: 1 ccm n/10-NaOH verbraucht, entspr. 4,6 mg CHO · OH. Der Methylalkohol wurde mit alkalischer n/2-$KMnO_4$-Lösung bestimmt. ⅕ des Rückstandes von 0,30 g Sbst.:

46,1 ccm n/10-$KMnO_4$
37,0 „ n/2-Oxalsäure
verbraucht: 9,1 ccm n/2 $KMnO_4$

Die gleiche Substanzmenge, also ⅕ des Rückstandes von 0,3 Sbst. wurde zur Entfernung von Methylalkohol mehrmals mit Natriumcarbonatlösung zur Trockne verdampft. Sie verbrauchte dann, in Wasser gelöst, nur noch 0,6 ccm n/2 $KMnO_4$.

$$9{,}1 - 0{,}6 = 8{,}5 \text{ ccm n/2 } KMnO_4 \times 5 = 114 \text{ mg } CH_3\,OH.$$

Formaldehyd: Derselbe liegt wahrscheinlich in polymerisierter Form neben Ameisensäure im Verdampfungsrückstand vor.

$5 \times 0{,}6$ ccm $= 3{,}0$ ccm n/2-$KMnO_4$ für H.CHO + H.COOH
für 4,6 mg H.COOH 0,4 „ „
2,6 ccm für H.CHO = 9,8 mg H.CHO.

Es wurde auch eine Zersetzung mit Pt unter Verwendung einer eisgekühlten Vorlage vorgenommen. Der Formaldehyd in Vorlage und Rückstand wurde diesmal nach Vanino [16]) bestimmt.

Aus der Zersetzung von 0,40 g Peroxyd wurden 0,1464 g Ag. entsp. 20,3 mg Formaldehyd erhalten.

[16]) Vanino, Ztschr. analyt. Chem. 40, 720.

Methylester der Terephtal-dipersäure.

2 g Baryummethylperoxyd wurden in 15 ccm Wasser gelöst, mit 1 g Terephtalylchlorid gelöst in 20 g Benzol, versetzt und bei Zimmertemperatur etwa 2 Stunden lang turbiniert. Von dem ausgeschiedenen Bariumkarbonat und terephtalsaurem Barium abfiltriert, die Benzolschicht abgehoben und mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Da im Rückstand immer noch Spuren von Terephtalylchlorid enthalten sind, muß mehrmals umkristallisiert werden.

Analyse.

Die Analyse wurde im Verbrennungsrohr ausgeführt, doch müssen dabei folgende Vorsichtsmaßregeln angewendet werden: 1. nur eine kleine Einwage, etwa 80—90 mg. Diese werden mit viel Kupferoxyd gut gemischt und dann im Verbrennungsrohr auf eine lange Strecke verteilt. Bei der Verbrennung selbst muß ganz langsam mit heißen Kacheln erwärmt werden. Der Teil des Rohres, der die Substanz enthält, darf erst zur Rotglut erhitzt werden, wenn fast keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nur so kann die Substanz gefahrlos verbrannt und eine zu heftige Gasentwicklung vermieden werden.

0,089 g Subst. erg. 0,1735 g CO_2 u. 0,0402 g H_2O
= 53,18 % C u. 5,05 % H_2
ber. 53,10 % C u. 4,46 % H_2

Monooxydimethylperoxyd.

Es wurden einwirken gelassen 11 g etwa 80 % CH_3 OOH auf 100 g etwa 5 % ätherische Formaldehydlösung. Nach eintägigem Stehen wurde der Aether abgedampft, der Rückstand über Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion, die bei 45° (17 mm) überging, wurde verarbeitet.

Analyse durch Naßverbrennung.

Wie schon erwähnt, war es nicht möglich die Substanz aus dem U-Rohr oder direkt im Rohr zu verbrennen. Wir griffen daher zu der schon von Baeyer mit Erfolg angewandten Methode der Naßverbrennung nach Messinger. Durch einige Probeanalysen suchten wir erst die Arbeitsmethode zu prüfen, speziell im Hinblick auf die geeignetsten Mengenverhältnisse von Bichromat und H_2SO_4 (1 : 2), die angewendet werden müssen, um eine vollständige Oxydation zu erreichen. Die Apparatur setzt sich folgendermaßen zusammen: Von einem Sauerstoffgasometer führt durch 2 Trockenflaschen eine feste Verbindung zu einem Tropftrichter (Inhalt etwa 150 ccm) der in einem Kolben mit seitlich aufgesetzten Rückflußkühler eingeschliffen ist. Von dem Kühler aus führt ein Glasrohr zu einem etwa 50 cm langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd und von hier aus durch 2 Chlorcalciumrohre zum Kaliapparat. Die ganze Apparatur muß luftdicht sein, am besten aus einem Stück. Die Verbrennung wird folgendermaßen ausgeführt: Zuerst wird das Verbrennungsrohr ausgeglüht. Dann gibt man in den Kolben 8 g Kaliumbichromat (fein verrieben), setzt etwas Wasser zu und bringt die abgewogene Substanz dazu. Leitet kurze Zeit Sauerstoff hindurch, füllt den Tropftrichter mit 80 cm kohlenstoffreier H_2SO_4, schaltet den Kaliapparat an und läßt nun die Schwefelsäure langsam zutropfen. Am Schlusse wird bis zum Sieden erhitzt und Sauerstoff durchgeleitet. Die auf diese Art ausgeführten Analysen ergaben gute Werte.

0,3496 g Subst. erg. 0,3898 g CO_2
= 30,42 % C
ber. 30,76 % C.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol
(kryoskopisch).

Wie schon erwähnt, ergaben sich in H_2O falsche Werte, während in Benzol durch Konzentrationsänderung und Interpolation das gesuchte Molekular-Gewicht gefunden wird.

1. Bestimmung. Einw. an Benzol 12,6491 g
Einw. an Peroxyd 0,1739 g
$\Delta = 0{,}670^0$ Ergibt 104.

2. Bestimmung. Zu dieser Bestimmung wurde nun eine neue Einwage von Peroxyd gegeben, nämlich 0,0977 g
Einw. an Benzol = 12,6491 g
Einw. an Peroxyd = 0,2716
$\Delta = 0{,}920$ ergibt 119.
Ergibt durch Interpolation 78,5 : ber. 78,04.

Bestimmung des Oxydationswertes von Monooxydimethlyperoxyd.

2 g Jodkali werden in 200 ccm H_2O gelöst. 30 cm H_2SO_4 (1:2) und die abgewogene Substanz zugegeben. Nach 10 Stunden wurde mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat titriert.

0 · 1246 g Subst verbr. 28.75 ccm ca. $\frac{n}{10}$ Thiosulfat (log f = 9 · 95859)

unter Berücksichtigung der Nullbestimmung entsprechen 26,28 ccm n/10 Thiosulfat 82,26 % aktivem Sauerstoff.

Quantitative Bestimmung der Zerfallprodukte von Oxydimethylperoxyd mit Alkali.

Es wurde zuerst versucht, die entsprechende Gasmenge zu bestimmen. Dabei wurde nach dem Verfahren gearbeitet, das schon beim Zerfall des Methylhydroperoxyds gute Dienste leistete.

0,3795 g Subst. ergaben bei 741 mm Barometerst.
20° Zimmertemperatur v = 47,2 ccm H_2.

Die Umrechnung ergibt:

H gef. = 0,0037 g, ber. 0,0048 g = 77 %.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem mit Rückflußkühler gearbeitet wurde, destillierten wir den Methylalkohol ab, füllten genau auf 100 cm auf und verwenden von dieser Lösung 25 cm zur Bestimmung.

25 ccm der Lösung wurden alkalisch gemacht und mit 50 ccm n/10 $KMnO_4$ Lösung versetzt. Da diese nicht ausreichten, wurden nochmals 32,7 n/10 $KMnO_4$ zugegeben.

Zum Entfärben wurden 45,4 n/10 Oxalsäure verbraucht.
Zum Zurücktitrieren wurden 4,45 ccm n/10 $KMnO_4$ Lösung verbr.
Gesamtverbrauch an ccm n/10 $KMnO_4$ also 82,7
+ 4.45
87.15 ccm

Multipliziert mit dem Faktor der Lösung (lg f = 0,99140) ergibt:

85.45 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$, davon die verbrauchte $\frac{n}{10}$ abgezogen 85.45
45.40

ergibt die tatsächlich verbr. $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ 40.05 ccm

Da nur 25 ccm der Lösung verwendet wurden, muß mit 4 multipliziert werden.

Daraus errechnete sich bei 0,2739 Substanz Einwage 88,43 mg CH_3 OH, berechnet nach Schema III müßte 91 mg entstehen, = 97 % der berechn. Menge.

Bestimmung der Ameisensäure.

Der Alkalirückstand wurde mehrmals zur Trockne eingedampft, mit kristallisierter Phosphorsäure angesäuert und die Ameisensäure in Peligot-Röhren destilliert, das Destillat im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und oxydimetrisch bestimmt.

50 ccm der Lösung wurden alkalisch gemacht und mit 100 ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung versetzt, erhitzt angesäuert und mit n/10 Oxalsäure entfärbt.

Verbraucht. Oxalsäure 72,55 ccm,

Zurücktitriert mit 12,9 ccm n/10 $KMnO_4$, Gesamtverbrauch an n/10 Permanganat also 100
+ 12,9
112,9 ccm f. (log f 99170)

ergibt 110,7 ccm n/10 $KMnO_4$
— 72,55 n/10 Oxals.
38,15 ccm n/10 $KMnO_4$

Ergibt mit 2 mulipliziert: 175,5 mg Ameisensäure.

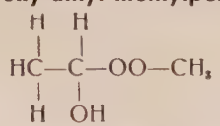
Berechnet sind für 0,2739 g Subst. 0,201 g Ameisensäure, also 87,3 % der berechneten Menge wurden gefunden.

Zur Kontrolle wurde eine Bestimmung der Ameisensäure auf acidimetrischem Wege vorgenommen.

Verwendet wurden 25 ccm der Lösung, die schon oxydimetrisch bestimmt war.

Verbraucht wurden 9,1 ccm n/10 Na OH log f. = 00546 ergibt 169,6 mg Ameisensäure. Die Werte stimmen also gut überein.

Monooxy-äthyl-methylperoxyd.



Darstellung: Die Substanz wurde wie Oxydimethylperoxyd dargestellt. Es wurden einwirken gelassen: 9 g ca. 80 %iges Methylhydroperoxyd, gelöst in 100 g Aether, auf 6 g Acetaldehyd, Aether abgedampft und über gegl. Na_2SO_4 in Vakuum fraktioniert. Die Fraktion, die zwischen 25—27° bei 17 mm überging, wurde nochmals fraktioniert und zur Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung verwendet.

Analyse.

Die Analyse wurde ebenfalls nach der Methode von Messinger ausgeführt.

0,2420 g Subst. ergaben 0,3461 g CO_2
daraus errechnen sich 39,02 % C
berechnet sind 39,1 % C.

Molekulargewichtsbestimmung.

(kryoskopisch)

Da die Substanz stark assoziiert ist, mußte das Molekulargewicht ebenfalls durch Konzentrationsänderung und Interpolation (bezogen auf unendliche Verdünnung) ermittelt werden.

1. Bestimmung. 0,1614 g Subst. 10,722 g Benzol
$\Delta = 0{,}738^0$ **ergibt 104,1.**

2. Bestimmung. Zu dieser Lösung wurden noch 0,1186 g Subst. zugewogen.
also 0,1614
\+ 0.1186

0,2800 g Substanz 10,722 Benzol
$\Delta = 0{,}1165^0$ **ergibt Mol. Gew. = 114,3**

daraus ergibt sich durch Interpolation M = 91,9 ber. 92.

Monooxydiäthylperoxyd.

Die Mengenverhältnisse bei der Darstellung des Körpers waren folgende: 5 g Aethylhydroperoxyd (90 %) wurde mit 4 g Acetaldehyd versetzt und mit 50 ccm Aether verdünnt. Das weitere Verfahren ist analog den anderen Oxyalkylperoxyden.

Analyse.

Zu berücksichtigen ist bei den erhaltenen Werten, daß die Substanz noch nicht sorgfältig gereinigt war.

Von der Substanz selbst wurde eine Mikroanalyse gemacht, die trotz der Explosivität einwandfrei verlief.

4,327 mg Substanz erg. 7,2686 mg CO_2 = 45,84 % C
berech. 45,289 C
und 3,720 mg H_2O = 9,63 % H
berech. 9,51 % H

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich nicht versäumen, Herrn Dr. A. Riechе für die liebenswürdige Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Hitz, geb. am 7. Oktober 1902 zu Fürth /Bay., Sohn des Fabrikanten Johann Hitz und dessen Ehefrau Christine geb. Winter, besuchte die Oberrealschule in Fürth, welche ich auch 1922 absolvierte.

Vom Sommersemester 1922 bis 1930 studierte ich an der Universität Erlangen Chemie, wo ich auch zur Promotion zugelassen wurde. Als Vorprüfung legte ich das 1. und 2. Verbandsexamen ab.

Fritz Hitz.